

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ*

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы, структурной основой которых являются атомы переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta) в высшей степени окисления, связанные через мостиковые атомы кислорода. Характерным свойством ПОМ является способность выступать в роли полидентатных лигандов, координируя атомы различных металлов. Среди особенно интересных комплексов такого типа можно выделить группу комплексов ПОМ с благородными металлами, которые, несмотря на малую изученность, представляют особый интерес в первую очередь благодаря тому, что сочетание «ПОМ-благородный металл» должно обеспечить синергетический эффект, делая их высокоэффективными катализаторами широкого спектра реакций. Комплексы ПОМ с благородными металлами демонстрируют в высшей степени необычные и подчас уникальные химические свойства, такие как металлирование связи C-H с образованием металлоорганических соединений, устойчивых в водных растворах и на воздухе, активация нитридных лигандов, высокая активность в реакциях окисления воды и др. Данная тематика начала интенсивно изучаться в последнюю декаду, однако при этом большинство работ касается всего двух благородных металлов – рутения и палладия. Данное исследование направлено на: 1) систематическое изучение координации широкого ряда менее изученных благородных металлов (Os, Rh, Ir, Pt, Au) к ПОМ разной структуры; 2) изучение трансформаций лигандов при благородных металлах в составе ПОМ; 3) изучение каталитической активности синтезированных соединений.

Так была продемонстрирована координация катионных металлоорганических фрагментов $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ и $\{Cr^*M\}^{2+}$ ($M = Rh, Ir$) к гексаниобатам и гексатанталатам. В результате изучения комплексов с мольным отношением металлоорганический фрагмент/гексаметаллат 1:1 открыта димеризация гексаметаллатных фрагментов, что никогда не наблюдалось для свободных гексаметаллатов. Обнаружена уникальная способность гибридных комплексов к растворению исключительно в метаноле. Установлено, что поведение гибридных анионов в растворе зависит от величины отрицательного заряда ПОМ. Комплексы 2:1 на основе чистых гексаметаллатов (заряд 8–) не проявляют склонности к потере металлоорганического фрагмента в водном растворе или к изомеризации. Комплексы того же состава на основе теллурупентаниобата (заряд 7–) оказываются весьма лабильными. Для более крупного аниона со структурой Кеггина даже высокий отрицательный заряд аниона (15–) не способствует уменьшению лабильности координированных арен-рутениевых фрагментов в растворе.

Впервые осуществлена координация Pt^{IV} к гексаниобат-аниону, охарактеризованы два полиниобата платины. Получены новые комплексы родия и рутения с ПОМ. Впервые осуществлена прямая координация золота к ПОМ в комплексе $[\alpha-PW_{11}O_{39}(\mu_3-Au(CH_3)_2)_2]^{5-}$. Показано, что комплексы $Cs_2K_{10}[Nb_6O_{19}\{Pt(OH)_2\}_2] \cdot 13H_2O$ и $Na_{12}[(Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2)(H_2W_9O_{33})_2] \cdot 38H_2O$ проявляют электрокаталитическую активность в процессе окисления воды. Этот эффект напрямую связан с присутствием гидроксогруппы или молекулы воды в координационной сфере благородного металла.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант номер 19-73-10027).